

PAT-NO: JP409015174A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09015174 A

TITLE: METHOD FOR CHEMICAL ANALYSIS AND  
EQUIPMENT FOR PRETREATMENT THEREFOR

PUBN-DATE: January 17, 1997

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
SHIMONO, TSUGIO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
NEC CORP

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP07165572

APPL-DATE: June 30, 1995

INT-CL (IPC): G01N025/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To condense a chemical by a quick, simple and safe pretreatment operation and thereby to enable execution of an analysis with high accuracy, by a method wherein after the chemical put on the surface of a wafer is evaporated by heating, a very small quantity of recovery solution containing fluoric acid is dropped onto the surface of the wafer, scanning is made thereon and an evaporation residue is recovered.

CONSTITUTION: The pressure inside a closed vessel 1 is reduced by a vacuum pump 7 and a silicon wafer 3 is heated by a hot plate 2 to

condense a chemical  
4 by evaporation. Then, a very small quantity of recovery  
solution containing  
77 fluorine acid is dropped onto the surface of the wafer 3,  
scanning is made  
all over the surface of the wafer 3 so as to dissolve and  
recover an  
evaporation residue, and impurities in the recovery  
solution are analyzed.  
Since the surface of the wafer 3 has a high water  
repellency, according to this  
method, the dropped recovery solution gathers like balls  
and moves smoothly on  
the surface of the wafer 3, and since the recovery solution  
also has a high  
solubility, the whole quantity of the evaporation residue  
can be recovered even  
by a very small quantity thereof. Thus, condensation of a  
high multiplication  
rate can be attained even when the quantity of the chemical  
to be condensed is  
small. By executing the condensation under the reduced  
pressure by using the  
wafer 3, accordingly, even a high-boiling chemical such as  
a sulfuric acid can  
be condensed quickly at a relatively low temperature and an  
analysis with high  
sensitivity can be performed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-15174

(43) 公開日 平成9年(1997)1月17日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 1 N 25/14

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 25/14

技術表示箇所

A

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-165572

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 下野 次男

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

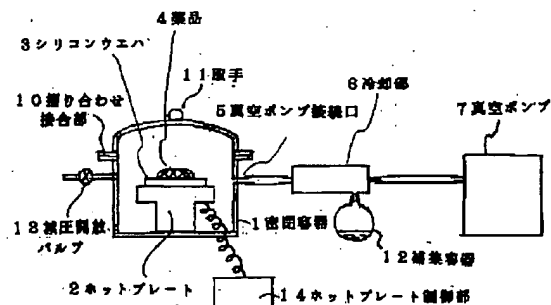
(74) 代理人 弁理士 菅野 中

(54) 【発明の名称】 薬品分析方法および薬品分析用前処理装置

(57) 【要約】

【目的】 薬品、特に硫酸などの高沸点薬品中の不純物の分析法、および分析のための前処理装置において、0.01ppb以下の分析が行え、前処理操作が短時間で簡便に行え、かつ安全性を向上させた薬品分析法と分析用前処理装置を提供する。

【構成】 減圧にした密閉容器中に設置した清浄表面を有するシリコンウェハ表面に載せた薬品を加熱蒸発させた後、当該ウェハ表面にフッ酸を含む回収液を微量量滴下してウェハ表面を隅なく走査することにより蒸発残渣を回収し、当該回収液中の不純物成分を高感度分析装置で分析することにより薬品中の不純物を分析する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧した密閉容器中に清浄表面を有するシリコンウェハを設置し、該ウェハの表面に載せた薬品を加熱蒸発させ、その後、該ウェハ表面にフッ酸を含む回収液を微量滴下してウェハ表面を隅なく走査することにより蒸発残渣を回収し、該回収液を分析することにより薬品中の不純物を分析することを特徴とする薬品分析方法。

【請求項2】 シリコンウェハの上方に設置した赤外線ヒーターにより薬品を加熱することを特徴とする請求項1に記載の薬品分析方法。

【請求項3】 密閉容器と、真空ポンプと加熱制御部とを有する薬品分析用前処理装置であって、密閉容器は、薬品を載せるためのシリコンウェハとシリコンウェハを加熱するための加熱器が内部に設置されたものであり、真空ポンプは、冷却部を介して前記密閉容器に接続されたものであり、加熱制御部は、加熱器の調温を制御するものであることを特徴とする薬品分析用前処理装置。

【請求項4】 密閉容器と、真空ポンプ、赤外線ヒーターと、加熱制御部とを有する薬品分析用前処理装置であって、密閉容器は、薬品を載せるためのシリコンウェハ、シリコンウェハ用架台が内部に設置されたものであり、真空ポンプは、冷却部を介して当該密閉容器に接続されたものであり、赤外線ヒーターは、シリコンウェハの上方に設置されたものであり、加熱制御部は、前記ヒーターの調温を制御するものであることを特徴とする薬品分析用前処理装置。

【請求項5】 冷却管と冷却管で凝結した薬品を捕集するための捕集容器を密閉容器内部に有することを特徴とする請求項3および4に記載の薬品分析用前処理装置。

【請求項6】 凝結した薬品が1点に集中して滴下する構造を有する冷却管から構成されることを特徴とする請求項5に記載の薬品分析用前処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薬品、特に硫酸などの高沸点薬品中の不純物の分析法、および分析のための前処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化に伴い、製造プロセスで使用される材料の高純度化が重要になってきている。ウェハ洗浄工程で使用される薬品の純度は、ウェハの最終的な清浄度を左右するため、特に高純度であることが要求される。例えば、金属不純物の場合、今後の超高集積デバイスの製造で使用される薬品では、1ppb、あるいは0.1ppb以下に抑える必要がある。そのため

には、これらの濃度以下の不純物を分析できる薬品の分析法が必要になる。

【0003】薬品中の不純物は、原子吸光、ICP-MSなどの高感度分析装置で分析されるが、マトリックスの影響で、直接分析装置に導入することは困難であり、前処理操作によりマトリックス成分を除去した後に分析される。従来、前処理法として薬品をテフロンや石英の容器に薬品を入れ、加熱して蒸発濃縮する方法が一般的に用いられている。硫酸などの高沸点薬品については、たとえば、特開昭62-041703号公報に記載されているように、蒸発温度の低温化や蒸発速度向上を図るために減圧下で加熱濃縮する前処理装置と分析法が用いられている。

【0004】従来の前処理装置は図6に示すように、硫酸20を入れた濃縮槽21、加熱装置22、冷却部23、受槽24および真空ポンプへの接続口である減圧口25から構成され、減圧した濃縮槽21内で硫酸20の蒸発濃縮が行えるようになっており、蒸発濃縮後の濃縮槽21内の残渣を回収液で回収した後、回収液中の不純物を前記分析装置で分析していた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来技術においては、以下のような問題点があった。すなわち

1) 従来の濃縮容器や濃縮槽の材質(石英、テフロンなど)では、回収液が広がってしまうために蒸発残渣の回収率を良くするためには比較的多量(数ml程度)の回収液が必要で、高倍率の濃縮を行うためには多量(100ml程度)の薬品を濃縮する必要があった。結果として、濃縮に長時間を要し、かつその間に雰囲気等からの汚染の可能性が高くなっていた。

2) 図6の濃縮装置のように、濃縮槽を加熱装置で加熱する方式では、加熱された薬品が突沸する危険性があり、それを防止するために濃縮槽回転式蒸留装置を用いるなど装置が複雑化、大型化していた。また、蒸発した硫酸が加熱装置に接していない濃縮槽部分や配管系で凝結し環流するために、当該部分を保温材で被覆するとともに全体を高温にする必要があった。このため、装置の取り扱いが煩雑になり、また、蒸発濃縮後の装置の冷却に長時間を要するだけでなく、安全上も問題があった。

【0006】本発明の目的は、以上述べた従来の課題を解決するためになされたもので、前処理操作が迅速、簡便、安全に、かつ分析が高感度に行える薬品分析法と薬品分析用前処理装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る薬品分析法は、減圧した密閉容器中に清浄表面を有するシリコンウェハを設置し、該ウェハの表面に載せた薬品を加熱蒸発させ、その後、該ウェハ表面にフッ酸を含む回収液を微量滴下してウェハ表面を隅なく走査することにより蒸発残渣を回収し、該回収液

を分析することにより薬品中の不純物を分析するものである。

【0008】またシリコンウェハの上方に設置した赤外線ヒーターにより薬品を加熱するものである。

【0009】また本発明に係る薬品分析用前処理装置は、密閉容器と、真空ポンプと加熱制御部とを有する薬品分析用前処理装置であって、密閉容器は、薬品を載せるためのシリコンウェハとシリコンウェハを加熱するための加熱器が内部に設置されたものであり、真空ポンプは、冷却部を介して前記密閉容器に接続されたものであり、加熱制御部は、加熱器の調温を制御するものである。

【0010】また本発明に係る薬品分析用前処理装置は、密閉容器と、真空ポンプ、赤外線ヒータと、加熱制御部とを有する薬品分析用前処理装置であって、密閉容器は、薬品を載せるためのシリコンウェハ、シリコンウェハ用架台が内部に設置されたものであり、真空ポンプは、冷却部を介して当該密閉容器に接続されたものであり、赤外線ヒータは、シリコンウェハの上方に設置されたものであり、加熱制御部は、前記ヒータの調温を制御するものである。

【0011】また冷却管と冷却管で凝結した薬品を捕集するための捕集容器を密閉容器内部に有するものである。

【0012】

【作用】シリコンウェハ表面は撥水性が高く、該表面に滴下したフッ酸を含む回収液は球状に固まり、かつ固まった状態でシリコンウェハ表面を円滑に動く。また回収液は蒸発残渣の溶解性が高く、高い回収率が得られる。従って、回収液をシリコンウェハ表面に滴下して隔なく走査すれば、その回収液の量は微量でも蒸発残渣は全量回収できる。このため、濃縮する薬品の量は少なくとも高倍率の濃縮が行える。

【0013】清浄表面を有するシリコンウェハを濃縮容器に用いて減圧下で濃縮すれば、硫酸などの高沸点薬品でも比較的低温で迅速な濃縮が可能で、雰囲気等からも汚染も少なくなるため高感度の分析が行える。また、シリコンウェハ、あるいはウェハ表面の薬品を加熱するだけでよいから、装置全体が高温になることはない。薬品を上方から赤外線ヒーターで加熱すると、非沸騰蒸発し突沸する危険性がない。

【0014】

【実施例】次に、本発明について図面を参照して説明する。

【0015】(実施例1) 図1、図2は本発明の実施例1を示す図である。図において密閉容器1の内部に設置されたホットプレート2上にシリコンウェハ3を載せ、ウェハ3の表面上に一定量の薬品4を載せる。密閉容器1は真空ポンプ接続口5で冷却部6を介して真空ポンプ7と接続されている。

【0016】真空ポンプ7を作動させ、密閉容器1内部を減圧にし、ホットプレート2によりシリコンウェハ3を加熱し、薬品4を蒸発濃縮する。

【0017】蒸発乾固後、図2に示すようにシリコンウェハ3の表面上に微量の回収液8を滴下し、ウェハ表面上を例えば実線で示すような軌跡で隔なく走査して蒸発残渣9を溶解・回収し、回収液8中の不純物を分析装置で分析する。

【0018】密閉容器1は、操作性を向上させるために摺り合わせ接合部10で上下に分離できるようになっている。その上部は内壁面で凝結した薬品がシリコンウェハ3の表面に滴下しないように上方に凸の構造を有しており、また作業しやすいように取手11を有している。真空ポンプ接続口5と真空ポンプ7の間には、薬品蒸気を冷却捕集するための冷却部6と捕集容器12が設置されている。減圧された装置内を大気圧に戻すときには密閉容器1に設けられた減圧開放バルブ13を開放する。ホットプレート2の温度はホットプレート制御部14で制御される。

【0019】なお回収液8にはフッ酸溶液が用いられ、フッ酸の濃度は前処理の過程でシリコンウェハ3表面に生成した酸化膜を溶解するのに十分な濃度(例えば、0.5%以上)で、かつ分析装置の分析で問題にならない程度の濃度(例えば、5%以下)の範囲内であればよい。また金、銀、銅などのシリコンより貴重な元素を分析する場合には、フッ酸に過酸化水素などの酸化剤を添加した回収液を用いる。

【0020】図1の前処理装置で硫酸を蒸発濃縮し、本発明の分析法により金属不純物を分析したときの結果の一例を以下に示す。

【0021】6インチシリコンウェハ上に10mlの硫酸を載せ、ホットプレートの温度約200℃、真空度約20 Torrの条件で濃縮したとき約10分で濃縮が完了した。5%フッ酸0.2mlを回収液に用いて蒸発残渣を回収(濃縮倍率50倍)した後、黒煙炉原子吸光装置で金属不純物を分析したときの分析感度は、例えば分析元素が鉄の場合の検出下限値は0.01ppbだった。

【0022】従来の減圧濃縮法で検出下限値0.01ppb程度の分析感度を得るためには硫酸100ml程度を濃縮する必要があった。本発明の分析法によれば、薬品の濃縮量は10分の1程度で良く、濃縮時間も1桁程度短縮できた。また、加熱されるのはシリコンウェハ3に限定され、局所的であるため装置操作性、作業性、および安全性が著しく向上した。

【0023】(実施例2) 図3は本発明の実施例2に係る前処理装置の密閉容器部分を示す断面図である。図1に示した前処理装置との違いは、シリコンウェハ3をウェハ架台15に載せ、加熱源としてホットプレート2の代わりにシリコンウェハ3上に設けた赤外線ヒーター16

を用いている。また赤外線ヒーター16を制御する制御部17が設置されている。

【0024】図1の装置では、薬品4がシリコンウェハ3を介して加熱されるため、突沸することがあったが、図3の装置では、薬品が赤外線ヒーター16により加熱され表面から徐々に蒸発する、いわゆる非沸騰蒸発により蒸発するため突沸を抑えることができた。赤外線ヒーター16の強度を調整することにより、実施例1の場合と同様の性能が達成できた。

【0025】赤外線ヒーター16は、図3の装置では密閉容器1内に組み込まれているが、密閉容器1の構造等の改善により十分な加熱性能が得られるのであれば、取り扱い性を考慮して密閉容器1外に設置されるものでも良い。また、形状、大きさ、および設置位置は、シリコンウェハ3上の薬品4のみを効率的に加熱できるものが良い。

【0026】(実施例3) 図4は本発明の実施例3に係る前処理装置を側面から見た断面図、図5は正面から見た断面図である。図3に示した前処理装置と比較して、密閉容器1内に薬品蒸気を冷却捕集するための冷却管18と捕集容器19が設置されている。

【0027】冷却管18は、2本の赤外線ヒーター16間に設置され、冷却水を流せる構造になっている。また、果報に凸の構造を有しており、冷却管19で凝結した薬品は下端から滴下し、下に設けられた捕集容器19で捕集される構成にすることにより、凝結した薬品がシリコンウェハ3表面に滴下するのを防止できた。

【0028】シリコンウェハ3上で発生した薬品蒸気は真空ポンプ接続口5の方向へ流れ込む。従って、薬品蒸気の捕集効率を上げるためには、冷却管18の設置位置は、薬品蒸気の流れる方向の途中、すなわち、シリコンウェハ3と真空ポンプ接続口5を結ぶ線上の途中にあることが好ましい。このことを考慮して、図4の装置では、真空ポンプ接続口5は、密閉容器1の上部で、かつ近傍で凝結した薬品がシリコンウェハ3に滴下しない位置に設けられている。

【0029】実施例1や実施例2の前処理装置では、シリコンウェハ4表面から蒸発した薬品蒸気が密閉容器1内面で凝結し付着するため、操作性が悪くなるが、実施例3の前処理装置に示す構造にすることにより、この問題が解決された。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明の薬品分析法、および薬品分析用前処理装置によれば、従来の減圧濃縮法に比較して、薬品の濃縮度が10分の1程度で良く、濃縮時間を1桁程度短縮できる。また加熱がシリコンウェハ、あるいはウェハ表面の薬品に限定され局所的であるため、装置操作性、作業性および安全性を著しく向上できる。また赤外線ヒーターを用いて非沸騰蒸発させるために、薬品が突沸する危険性もなく装置構成を単純化でき、作業性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る前処理装置を示す断面図である。

【図2】シリコンウェハ上の状態を示す図である。

【図3】本発明の実施例2に係る前処理装置を示す断面図である。

【図4】本発明の実施例3に係る前処理装置を示す側面断面図である。

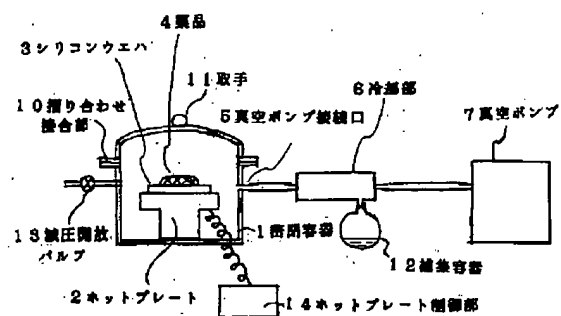
【図5】本発明の実施例3に係る前処理装置の一構成を示す正面断面図である。

【図6】従来例に係る前処理装置の構成を示す断面図である。

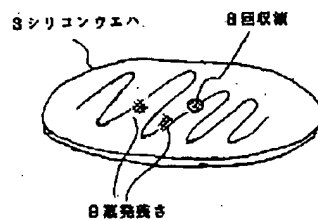
【符号の説明】

- 1 密閉容器
- 2 ホットプレート
- 3 シリコンウェハ
- 4 薬品
- 5 真空ポンプ接続口
- 6 冷却部
- 7 真空ポンプ
- 8 回収液
- 9 蒸発残渣
- 10 摺り合わせ接合部
- 11 取手
- 12 捕集容器
- 13 減圧開放バルブ
- 14 ホットプレート制御部
- 15 ウェハ架台
- 16 赤外線ヒーター
- 17 制御部
- 18 冷却管
- 19 捕集容器

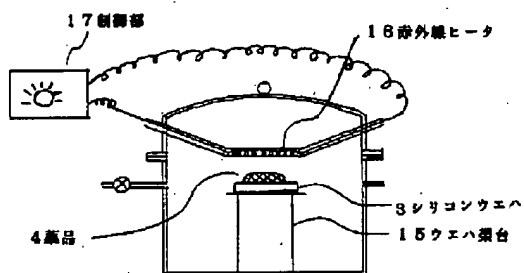
【図1】



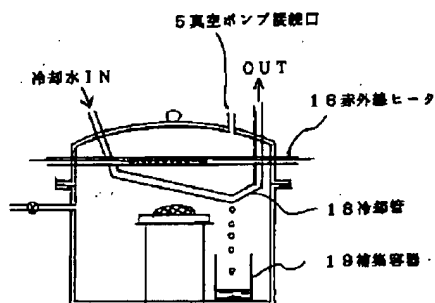
【図2】



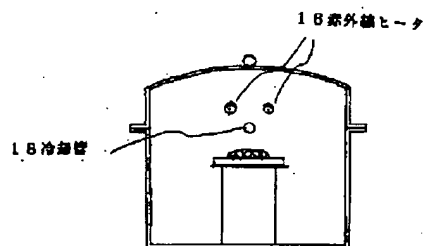
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

